

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 744 839

(21) N° d'enregistrement national :

95 03939

(51) Int Cl<sup>e</sup> : H 01 L 31/0392, G 01 J 5/58, 5/20

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 04.04.95.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS ETABLISSE  
PUBLIC A CARACT SCIENT ET TECH — FR et  
SOCIETE NOUVELLE DE METALLISATION  
INDUSTRIES — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 14.08.97 Bulletin 97/33.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(72) Inventeur(s) : DUBOIS JEAN MARIE et MACHIZAUD  
FRANCIS.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : BREVATOME.

(54) DISPOSITIFS POUR L'ABSORPTION DU RAYONNEMENT INFRAROUGE COMPRENNANT UN ELEMENT EN  
ALLIAGE QUASI-CRISTALLIN.

(57) L'invention concerne un dispositif absorbant le rayon-  
nement infrarouge, qui comprend comme élément coupleur  
du rayonnement infrarouge un élément en alliage quasi-  
cristallin constitué d'une ou plusieurs phases quasi-  
cristallines dont le volume représente au moins 40% en  
volume de l'alliage quasi-cristallin, une phase quasi-cristalline  
étant soit une phase quasi-cristalline au sens strict, soit  
une phase approximante ou un composé approximant.

Applications: bolomètre, filtre infrarouge, thermocouple,  
plaquette chauffante.

FR 2 744 839 - A1



La présente invention concerne l'utilisation des alliages quasi-cristallins pour l'absorption du rayonnement infrarouge, ainsi que des dispositifs pour l'absorption du rayonnement infrarouge comprenant un élément en alliage quasi-cristallin.

5 On connaît différents types de dispositifs absorbant le rayonnement infrarouge. On connaît en particulier les dispositifs qui réalisent la conversion photothermique du rayonnement infrarouge, dans lesquels l'énergie lumineuse absorbée est convertie en chaleur. Il s'agit notamment de  
10 capteurs du rayonnement solaire qui comprennent une couche d'une peinture absorbant le rayonnement infrarouge, déposée sur un substrat. Parmi ces dispositifs, on peut citer en particulier les capteurs à fluide caloporteur ou le mur Trombe. Dans ces dispositifs, la chaleur est évacuée du milieu  
15 absorbant au travers du substrat supposé bon conducteur thermique par un fluide caloporteur d'où est extraite l'énergie récupérée. En général, les dites peintures sont constituées de matériaux organiques chargés en pigments absorbants ou de poudres de métaux très finement divisées et  
20 liées par un adjuvant organique. Les métaux ne peuvent être utilisés qu'à l'état très divisé, ou éventuellement sous forme d'un élément massif ayant une très forte rugosité de surface, car ils sont fortement réfléchissants à l'état massif et lisse. De tels matériaux résistent cependant particulièrement  
25 mal aux agressions extérieures et sont détériorés par des rayures mécaniques, l'usure ou la corrosion. Ils doivent de ce fait être protégés contre ces agressions, par exemple par des vitrages, ce qui en augmente le prix et en diminue la durabilité. De plus, l'interface formé entre la peinture  
30 absorbante et son substrat joue un rôle déterminant dans le flux de chaleur transmis au fluide caloporteur ainsi que dans la durée de vie du dispositif.

On connaît également des dispositifs dans lesquels le rayonnement infrarouge est transformé en signaux électriques.  
35 Parmi ces dispositifs, on peut citer les bolomètres dans lesquels le rayonnement infrarouge provoque une variation de la résistance d'éléments métalliques ou semi-conducteurs. Le matériau utilisé pour l'absorption du rayonnement infrarouge

doit avoir une forte résistivité électrique, un coefficient de température élevé et une conductance thermique faible.

On peut également citer les sondes thermiques (thermocouples) dans lesquelles on mesure la f.e.m. d'un couple de conducteurs de nature différente.

Pour tous les types de capteurs du rayonnement infrarouge utilisés comme détecteurs, il est nécessaire d'avoir un courant d'obscurité faible, ce qui implique souvent de les placer dans une enceinte refroidie destinée à réduire l'excitation thermique dans les matériaux et à limiter le flux du rayonnement ambiant.

On connaît en outre les alliages quasi-cristallins qui sont des alliages constitués d'une ou plusieurs phases quasi-cristallines. Par phase quasi-cristalline on entend une phase quasi-cristalline au sens strict, ou une phase approximante. Une phase quasi-cristalline au sens strict est une phase présentant une symétrie de rotation normalement incompatible avec la symétrie de translation, c'est-à-dire une symétrie d'axe de rotation d'ordre 5, 8, 10 ou 12, ces symétries étant révélées par la diffraction du rayonnement. A titre d'exemple, on peut citer la phase icosaédrique de groupe ponctuel  $m\bar{3}\bar{5}$  et la phase décagonale de groupe ponctuel  $10/mmm$ . Une phase approximante ou composé approximant est un cristal vrai dans la mesure où sa structure cristallographique reste compatible avec la symétrie de translation, mais qui présente, dans le cliché de diffraction d'électrons, des figures de diffraction dont la symétrie est proche des axes de rotation 5, 8, 10 ou 12. A titre d'exemple, on peut citer la phase orthorhombique  $O_1$ , caractéristique d'un alliage ayant la composition atomique  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ , dont les paramètres de maille sont :  $a_0^{(1)} = 2,366$ ,  $b_0^{(1)} = 1,267$ ,  $c_0^{(1)} = 3,252$  en nanomètres. Cette phase orthorhombique  $O_1$  est dite approximante de la phase décagonale. Elle en est d'ailleurs si proche qu'il n'est pas possible de distinguer son diagramme de diffraction des rayons X de celui de la phase décagonale. On peut également citer la phase rhomboédrique de paramètres  $a_R = 3,208$  nm,  $\alpha = 36^\circ$ , présente dans les alliages de composition voisine de  $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$  en nombre d'atomes. Cette phase est une phase approximante de la

phase icosaédrique. On peut aussi citer des phases  $O_2$  et  $O_3$  orthorhombiques de paramètres respectifs  $a_0^{(2)} = 3,83$  ;  $b_0^{(2)} = 0,41$  ;  $c_0^{(2)} = 5,26$  et  $a_0^{(3)} = 3,25$  ;  $b_0^{(3)} = 0,41$  ;  $c_0^{(3)} = 9,8$  en nanomètres, présentes dans un alliage de composition 5  $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$  en nombre d'atomes ou encore la phase orthorhombique  $O_4$  de paramètres  $a_0^{(4)} = 1,46$  ;  $b_0^{(4)} = 1,23$  ;  $c_0^{(4)} = 1,24$  en nanomètres, qui se forme dans l'alliage de composition  $Al_{63}Cu_8Fe_{12}Cr_{12}$  en nombre d'atomes. On peut encore citer une phase C, de structure cubique, très souvent observée 10 en coexistence avec les phases approximantes ou quasi-cristallines vraies. Cette phase qui se forme dans certains alliages Al-Cu-Fe et Al-Cu-Fe-Cr, consiste en une surstructure, par effet d'ordre chimique des éléments d'alliage par rapport aux sites d'aluminium, d'une phase de structure type Cs-Cl et de 15 paramètre de réseau  $a_1 = 0,297\text{nm}$ . On peut aussi citer une phase H de structure hexagonale qui dérive directement de la phase C comme le démontrent les relations d'épitaxie observées par microscopie électronique entre cristaux des phases C et H et les relations simples qui relient les paramètres des 20 réseaux cristallins, à savoir  $a_H = 3\sqrt{2}a_1/\sqrt{3}$  (à 4,5% près) et  $c_H = 3\sqrt{3}a_1/2$  (à 2,5% près). Cette phase est isotype d'une phase hexagonale, notée  $\Phi AlMn$ , découverte dans des alliages Al-Mn contenant 40% en poids de Mn. La phase cubique, ses surstructures et les phases qui en dérivent, constituent une 25 classe de phases approximantes des phases quasicristallines de compositions voisines. Pour plus d'informations sur les phases quasi-cristallines au sens strict et leurs approximants, on pourra se reporter à EP-A-0 521 138 (J.M. Dubois, P. Cathonnet).

30 Les alliages quasi-cristallins présentent en général de bonnes propriétés mécaniques, une grande stabilité thermique, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion.

Les présents inventeurs ont maintenant trouvé que le taux d'absorption du rayonnement infrarouge de ces alliages quasi-cristallins était particulièrement élevé et qu'ils pouvaient être utilisés avantageusement dans les dispositifs destinés à absorber le rayonnement infrarouge.

En conséquence, la présente invention a pour objet l'utilisation des alliages quasi-cristallins pour l'absorption du rayonnement infrarouge, ainsi qu'un dispositif absorbant le rayonnement infrarouge, qui comprend un élément en alliage 5 quasi-cristallin.

Un dispositif selon la présente invention, absorbant le rayonnement infrarouge est caractérisé en ce qu'il comprend comme élément coupleur du rayonnement infrarouge un élément en alliage quasi-cristallin constitué d'une ou plusieurs phases 10 quasi-cristallines représentant au moins 40 % en volume de l'alliage quasi-cristallin, une phase quasi-cristalline étant soit une phase quasi-cristalline au sens strict qui présente des symétries de rotation normalement incompatibles avec la symétrie de translation, c'est-à-dire des symétries d'axe de 15 rotation d'ordre 5, 8, 10 et 12, soit une phase approximante ou un composé approximant qui est un cristal vrai dont la structure cristallographique reste compatible avec la symétrie de translation, mais présente dans le cliché de diffraction d'électrons, des figures de diffraction dont la symétrie est 20 proche des axes de rotation 5, 8, 10 ou 12.

Un alliage quasi-cristallin particulièrement préféré est un alliage dans lequel la phase quasi-cristalline est une phase icosaédrique de groupe ponctuel  $m\bar{3}\bar{5}$  ou une phase déca-gonale du groupe ponctuel  $10/mmm$ .

25 Les alliages quasi-cristallins dans lesquels la ou les phases quasi-cristallines représentent au moins 80 % en volume sont particulièrement préférés.

Parmi les alliages quasi-cristallins utilisables pour les dispositifs de la présente invention, on peut citer ceux qui 30 présentent l'une des compositions nominales suivantes, qui sont données en pourcentage atomique :

- $Al_aCu_bFe_cX_dY_eI_g$ , (I) dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, 35 Rh, Ni, Mg, W, Hf, Ta et les terres rares, I représente les impuretés d'élaboration inévitables,  $0 \leq g \leq 2$ ,  $14 \leq b \leq 30$ ,  $7 \leq c \leq 20$ ,  $0 \leq d \leq 5$ ,  $21 \leq b+c+e \leq 45$ , et  $a+b+c+d+e+g=100$  ;

- $Al_aPdbXcYdTeIg$  (II) dans laquelle X représente au moins un métalloïde choisi parmi B, C, Si, Ge, P, et S ; Y représente au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Zr, Hf, Mo, W, Nb, Ti, Rh, Ru, Re, Ta ; T est au moins une terre rare ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec  $a+b+c+d+e+f+g=100$  ;  $17 \leq b \leq 30$  ;  $0 \leq c \leq 8$  ;  $5 \leq d \leq 15$  ;  $0 \leq e \leq 4$  ;  $0 \leq g \leq 2$  ;

- $Al_aCubCo_cX_dY_eT_fI_g$  (III) dans laquelle X représente au moins un métalloïde choisi parmi B, C, Si, Ge, P et S ; Y représente au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Zr, Hf, Mo, W, Nb, Ti, Rh, Ru, Re ; T est au moins une terre rare ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec  $a+b+c+d+e+f+g=100$  ;  $14 \leq b \leq 27$  ;  $8 \leq c \leq 24$  ;  $28 \leq b+c+e \leq 45$  ;  $0 \leq f \leq 4$  ;  $0 \leq d \leq$  ;  $0 \leq g \leq 2$  ;

- $Al_aX_dY_eI_g$ , (IV) dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh et Pd, I représente les impuretés d'élaboration inévitables,  $0 \leq g \leq 2$ ,  $0 \leq d \leq 5$ ,  $18 \leq e \leq 29$ , et  $a+d+e+g=100$  ;

- $Al_aCubCo_b(B,C)_cM_dN_eI_f$  (V) dans laquelle M représente au moins un élément choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Ru, Os, Mo, Mg, Zn, Pd ; N représente au moins un élément choisi parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, les terres rares ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec  $a+b+b'+c+d+e+f=100$  ;  $a \geq 50$  ;  $0 \leq b \leq 14$  ;  $0 \leq b' \leq 22$  ;  $0 < b+b' \leq 30$  ;  $0 \leq c \leq 5$  ;  $8 \leq d \leq 30$  ;  $0 \leq e \leq 4$  ;  $f \leq 2$ .

Les alliages quasi-cristallins définis ci-dessus sont particulièrement appropriés à la réalisation d'une part de revêtements présentant une surface rugueuse, et d'autre part de revêtements présentant une porosité importante, la dimension des pores pouvant être nettement supérieure à la longueur d'onde du rayonnement infrarouge. Cette irrégularité de la surface, et tout spécialement les pores ouverts en regard du rayonnement infrarouge, constituent autant de corps noirs qui augmentent de façon considérable l'absorption du rayonnement infrarouge. Compte tenu des propriétés mécaniques de ces revêtements, ces corps noirs ne sont sensibles qu'à l'obturation par des agents extérieurs tels que les poussières. Cet incon-

vénient est cependant mineur car les alliages quasi-cristallins forment des surfaces faiblement adhésives, ce qui permet de les nettoyer aisément. Au contraire, les matériaux utilisés pour les dispositifs absorbant le rayonnement infrarouge de 5 l'art antérieur sont très sensibles aux effets des poussières qui ne peuvent être retirées que par des procédés de nettoyage classique.

Les alliages quasi-cristallins sont donc bien adaptés pour une utilisation comme élément coupleur du rayonnement 10 infrarouge sous forme d'une couche déposée sur un substrat. La couche d'alliage quasi-cristallin peut être constituée uniquement par l'alliage quasi-cristallin. Elle peut également être constituée par un mélange d'un alliage quasi-cristallin avec un autre matériau, par exemple un liant.

15 L'épaisseur de la couche d'alliage quasi-cristallin est comprise dans un intervalle allant de la dizaine de nanomètres à quelques dizaines de micromètres, suivant la nature du dispositif selon l'invention.

Une couche d'alliage quasi-cristallin peut être déposée 20 sur un substrat approprié selon différents procédés.

Un premier procédé consiste à projeter sur le substrat à revêtir une poudre d'alliage quasi-cristallin à l'aide d'un dispositif de projection à chaud, telle qu'une torche à plasma ou un chalumeau à flamme supersonique. On peut également utiliser 25 un chalumeau à flamme conventionnel alimenté par un mélange d'oxygène et de gaz combustible tel que l'acétylène ou le propane par exemple. Lorsqu'un chalumeau à flamme conventionnel est utilisé, il est préférable de l'alimenter à l'aide d'un cordon souple qui permet par exemple d'élaborer la structure 30 quasi-cristalline directement dans la flamme, comme décrit dans EP-A-0 504 048 (J.M. Dubois, M. Ducos, R. Nury). Ces procédés mettant en oeuvre une projection à chaud permettent 35 d'obtenir des revêtements dont l'épaisseur est comprise entre environ 10  $\mu\text{m}$  et quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , typiquement des revêtements dont l'épaisseur est de l'ordre du mm.

Une autre technique consiste à effectuer le dépôt à partir d'une phase vapeur. Divers procédés de dépôt en phase vapeur sont connus. A titre d'exemple, on peut citer la pulvé-

risation cathodique, la technique d'évaporation sous vide, et l'ablation laser. Pour chacune des techniques de dépôt en phase vapeur, on peut utiliser soit une source unique constituée par un matériau dont la composition sera ajustée de 5 manière à obtenir la composition souhaitée sur le substrat. On peut également utiliser plusieurs sources, chacune correspondant à l'un des éléments constituant l'alliage quasi-cristallin. Lorsque plusieurs sources sont utilisées, on peut effectuer soit un dépôt simultané, soit un dépôt séquentiel.

10 Un dépôt simultané à partir de plusieurs sources nécessite un contrôle simultané de plusieurs flux de dépôt pour obtenir la composition d'alliage voulue. Lorsque l'on dépose des couches successives à partir de plusieurs sources, il est parfois nécessaire d'effectuer un traitement thermique ultérieur pour 15 mélanger les différents éléments déposés et obtenir l'alliage quasi-cristallin. Les techniques de dépôt en phase vapeur permettent d'obtenir des couches d'alliages quasi-cristallins ayant une très faible épaisseur, typiquement inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ .

20 Une couche d'alliage quasi-cristallin peut en outre être obtenue en enduisant un substrat d'une peinture constituée essentiellement par une poudre d'alliage quasi-cristallin et d'un liant organique. Les couches ainsi obtenues ont généralement une épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement 25 comprise entre 5 et 50  $\mu\text{m}$ .

La porosité et la rugosité des couches d'alliage quasi-cristallin obtenues dépendent du procédé utilisé pour les obtenir. L'utilisation d'une torche à plasma produit des couches ayant une porosité de l'ordre de 5 à 10 %. Les couches 30 obtenues à l'aide d'un chalumeau supersonique sont pratiquement exemptes de porosité. A l'aide d'un chalumeau oxy-gaz alimenté par une poudre dont les particules ont un diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$ , on peut obtenir des couches poreux dont le diamètre moyen des pores est entre environ 2 et 30  $\mu\text{m}$ . Les 35 couches obtenues par les dépôts en phase vapeur sont exemptes de porosité. Les couches obtenues par application d'une peinture comprenant une poudre d'alliage quasi-cristallin et un liant organique ont en général une porosité de 15 à 30%.

L'élément coupleur du rayonnement infrarouge d'un dispositif selon la présente invention peut être constitué par un quasi-cristal monograine, qui peut être obtenu par exemple par les techniques de croissance de Bridgman ou de Czochralsky.

5 Un dispositif particulier selon la présente invention peut être un bolomètre, dans lequel l'alliage quasi-cristallin joue à la fois le rôle d'absorbeur du rayonnement infrarouge et d'élément sensible résistif. Dans un tel dispositif, 10 l'alliage quasi-cristallin peut être sous forme d'une couche mince ayant de préférence une épaisseur comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ . L'alliage quasi-cristallin peut également être utilisé sous forme d'un quasi-cristal monograine.

Un autre dispositif particulier selon la présente invention est un capteur de température, dans lequel le substrat 15 est constitué par un thermocouple, une couche d'alliage quasi-cristallin enrobant le thermocouple. Dans un tel dispositif, la couche d'alliage quasi-cristallin a de préférence, une épaisseur comprise entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ .

Un dispositif selon la présente invention peut également 20 être un dispositif pour la conversion photothermique, tel qu'un capteur à fluide caloporteur pour chauffage solaire (du type collecteur d'eau chaude ou du type collecteur à air), un capteur pour réfrigération solaire ou un capteur passif du type mur Trombe. Dans ce type de dispositif, l'alliage quasi- 25 cristallin peut être déposé sur des substrats dont la forme et la nature sont très variées. Le support d'un mur Trombe est généralement un mur de béton. Dans les capteurs à fluide calo- porteur, le substrat est constitué par un matériau bon conduc- teur de la chaleur, par exemple un acier, du cuivre ou un 30 alliage d'aluminium, sous forme de plan, de profilé, de rainuré. La couche d'alliage quasi-cristallin remplace les peintures organiques ou les dépôts de poudre métallique fine- 35 ment divisée utilisés dans les dispositifs de l'art antérieur. Dans le domaine de longueurs d'onde de 0,2 à 2  $\mu\text{m}$ , le coefficient d'absorption du rayonnement infrarouge d'un revêtement selon la présente invention n'est inférieur que de 3 % au plus à celui d'un revêtement sélectif commercial, tel que le revêtement MAXORB du commerce, sur lequel il présente néanmoins

tous les avantages liés à la grande dureté, à la résistance à la corrosion ou aux rayures, inhérents aux alliages quasi-cristallins. Un revêtement selon l'invention est par conséquent compétitif pour les dispositifs de conversion 5 photothermique de l'énergie solaire. Le dépôt du revêtement d'alliage quasi-cristallin pour ces dispositifs particuliers peut être effectué par des techniques de projection thermique, par exemple à l'aide d'une torche à plasma ou un chalumeau à poudre. Les revêtements ainsi obtenus sont intimement liés au 10 substrat par une interface dont la tenue mécanique et la résistance à l'arrachement sont excellentes. Cette interface oppose une faible résistance thermique au flux de chaleur transmis au fluide caloporteur. La résistance à la corrosion des revêtement est particulièrement bonne ainsi que leur 15 résistance mécanique grâce à la très grande dureté des alliages quasi-cristallins et à leur forte résistance à l'usure, à la rayure et à l'abrasion. Pour les capteurs d'énergie solaire, particulièrement exposés, ces propriétés dispensent de recourir à un vitrage protecteur.

20 Un autre dispositif selon la présente invention consiste en une plaque chauffante comprenant un revêtement d'alliage quasi-cristallin sur un substrat.

Une plaque chauffante peut être utilisée dans le domaine culinaire par exemple sous forme de table de cuisson, de grill, de 25 plaque de four. On peut utiliser comme substrat le fond d'un ustensile de cuisson transparent en verre Pyrex par exemple, la couche d'alliage étant déposée à l'intérieur du récipient. Pour cette utilisation particulière, il est souhaitable d'utiliser un alliage quasi-cristallin dont la composition 30 atomique fait partie du groupe V indiqué ci-dessus, en particulier une composition  $Al_{\sim 71}Cu_{\sim 9}Fe_{\sim 10}Cr_{\sim 10}$ . La face en contact avec les aliments sera intéressante pour ses propriétés anti-adhésives, la face en regard de la source de chaleur, dont elle n'est séparée que par la couche de verre qui sert de 35 substrat, absorbera le rayonnement infrarouge.

Une plaque chauffante peut également être utilisée pour le chauffage domestique, sous forme de récupérateur de chaleur,

sous forme de plaque de cheminée, ou dans les appareils de chauffage radiant ou à accumulation.

Un dispositif selon la présente invention peut aussi constituer un filtre du rayonnement infrarouge, comprenant un substrat transparent au rayonnement infrarouge revêtu d'une couche d'alliage quasi-cristallin. Le substrat peut être un substrat de quartz. L'épaisseur de la couche d'alliage quasi-cristallin est dans ce cas inférieure ou égale à 0,3  $\mu\text{m}$ , et l'alliage quasi-cristallin comprend de préférence au moins 80 % en volume d'une phase quasi-cristalline ou d'un approximant.

La présente invention est décrite ci-dessous plus en détail, par référence à des exemples particuliers qui sont donnés uniquement pour illustrer l'invention. L'invention 15 n'est cependant pas limitée à ces exemples.

#### EXEMPLE 1

##### Préparation d'échantillons de référence

On a préparé deux échantillons d'alliages quasi-cristallins, référencés E1 et E2, en vue de comparer leur état 20 de surface et leur coefficient d'absorption du rayonnement infrarouge avec ceux de certains matériaux de l'art antérieur. On a également préparé un échantillon de chacun des métaux entrant dans la composition des alliages quasi-cristallins, notés E3 à E6.

25 Chacun des alliages quasi-cristallins destinés à préparer les échantillons E1 et E2 a été élaboré par fusion des éléments purs dans un champ électromagnétique haute fréquence sous atmosphère d'argon dans un creuset en cuivre refroidi. Pendant le maintien en fusion de l'alliage, une éprouvette 30 cylindrique pleine de 25 mm de diamètre et de quelques centimètres de hauteur a été formée par aspiration du métal liquide dans un tube de quartz. La vitesse de refroidissement de cet échantillon était voisine de 500 °C par seconde. L'éprouvette refroidie a été découpée en lingotins parallélépipédiques de 35 dimensions 5x15x15 mm à l'aide d'une scie métallographique. Ensuite, l'une des faces carrées de chaque lingotin a été polie mécaniquement selon une méthode conventionnelle, puis à

l'aide d'une pâte diamantée. En fin de polissage, la rugosité arithmétique de la face polie de chaque échantillon était comprise entre 0,2 et 0,6  $\mu\text{m}$ .

Des lingotins parallélépipédiques de 5x15x15 mm de chacun 5 des métaux entrant dans la composition des alliages quasi-cristallins ont été élaborés à partir de lingots commerciaux des éléments constitutifs ayant une pureté de 99,999 pour Al, de 99,9 pour Fe, Cr et Cu. Une des faces carrées de chaque lingotin a été polie de la même manière que pour les lingotins 10 d'alliage quasi-cristallin. La rugosité arithmétique Ra après polissage a été déterminée. Les résultats obtenus et la structure cristallographique des différents échantillons sont donnés dans le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

Echant. n°	Composition (% atomique)	Structure cristallographique	Ra (après polissage)
E1	Al <sub>62</sub> Cu <sub>25,5</sub> Fe <sub>12,5</sub>	icosaédrique	0,2 $\mu\text{m}$
E2	Al <sub>70</sub> Cu <sub>9</sub> Fe <sub>10,5</sub> Cr <sub>10,5</sub>	approximant orthorhombique de la phase décagonale	0,2 $\mu\text{m}$
E3	aluminium métal	cubique face centrée	0,2 $\mu\text{m}$
E4	cuivre métal	cubique face centrée	0,2 $\mu\text{m}$
E5	fer métal	cubique corps centré	0,3 $\mu\text{m}$
E6	chrome métal	cubique corps centré	0,6 $\mu\text{m}$

15

## EXEMPLE 2

**Préparation de revêtements quasi-cristallins destinés à l'absorption du rayonnement infrarouge**

On a préparé des substrats revêtus d'une couche d'alliage quasi-cristallin déposée par projection thermique. Dans tous 20 les cas, le substrat est une plaque d'acier faiblement allié préparée avant projection selon les méthodes conventionnelles pour la projection thermique.

L'échantillon R1 consiste en un revêtement de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur réalisé à partir d'une poudre dont la composition

est identique à celle de l'échantillon E1 qui a été projetée à l'aide d'un canon supersonique JetKote® commercialisé par la société Browning.

L'échantillon R2 a été préparé de la même manière que l'échantillon R1, mais il a été soumis en plus à un polissage mécanique tel que décrit dans l'exemple 1 afin de diminuer sa rugosité.

L'échantillon R3 consiste en un revêtement de 150 µm d'épaisseur réalisé à partir d'une poudre dont la composition est identique à celle de l'échantillon E1 et déposée par projection plasma suivi d'un polissage mécanique en vue de diminuer sa rugosité.

L'échantillon R4 comprend un revêtement déposé par projection au chalumeau à flamme d'un cordon contenant une poudre d'un alliage quasi-cristallin ayant la composition de l'échantillon E2. Un tel cordon est classiquement constitué par une âme comprenant un liant organique et une poudre d'alliage quasi-cristallin ou un mélange de poudres apte à former un alliage quasi-cristallin, cette âme étant entourée par une gaine en matériau organique. Dans le cas présent, le liant était du Tylose et la gaine en Tylose, les deux étant fournis par la société Hoechst.

L'échantillon R5 est obtenu de la même manière que l'échantillon R4, mais il a subi un polissage mécanique analogue à celui de l'échantillon R3 en vue de diminuer sa rugosité.

Les caractéristiques des différents échantillons sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

Revêt. n°	Origine	méthode de préparation	phase quasi- cristalline majoritaire	% vol. de phase quasi-cristalline dans le revêtement	Rugosité Ra en µm
R1	E1	canon supersonique	icosédrique	70 %	8-10
R2	E1	canon supersonique + polissage	icosédrique	70 %	1
R3	E1	projection plasma + polissage	icosédrique	80 %	1
R4	E2	chalumeau à poudre	approximant de la phase décagonale	50 %	15-20
R5	E2	chalumeau à poudre + polissage	approximant de la phase décagonale	50 %	3-5

## EXEMPLE 3

## Mesure de la porosité débouchant à la surface des échantillons

L'examen métallographique des échantillons a été effectué 5 après polissage des échantillons. La distribution de pores ouverts a été caractérisée à l'aide d'une imagerie quantitative. Les mesures ont été effectuées à l'aide du système "VISILOG" commercialisé par la société Neosis, connecté par l'intermédiaire d'une caméra CCD (commercialisé par la société 10 Sony) à un microscope optique "Polyvar" commercialisé par la société Reichert et un tiroir électronique "Série 151" commercialisé par la société Imaging Technology. Tous les échantillons E1 à E6 et R1 à R5 ont été soumis à cette mesure. L'aire relative moyenne des pores débouchant en surface est 15 indiquée dans le tableau 3. Pour les échantillons R1 et R4, la détermination de l'aire relative n'a pas été possible car la rugosité est trop importante.

TABLEAU 3

n° échant.	aire relative (%)
E1	4
E2	6
E3	1
E4	1
E5	0,3
E6	0,3
E7	3
R1	détermination impossible
R2	10
R3	63
R4	détermination impossible
R5	51

## EXEMPLE 4

## Mesure du taux d'absorption du rayonnement infrarouge

Afin de déterminer l'absorption infrarouge des divers 5 échantillons tout en cherchant à différencier la part réfléchie spéculairement de celle réfléchie de manière diffuse, trois mesures complémentaires de réflectivité ont été effectuées :

- la réflectivité spéculaire ( $R_s$ ), caractéristique d'une 10 surface polie, a été mesurée en continu dans le domaine 2,5-40  $\mu\text{m}$  sur un spectrophotomètre Perkin Elmer ;
- la réflectivité hémisphérique ( $R_h$ ) permet d'intégrer avec 15 la réflexion spéculaire, la réflexion diffuse. Les mesures correspondantes sont parfaitement adaptées pour les échantillons rugueux fortement diffusants ainsi que pour les échantillons polis possédant une forte porosité. Une sphère d'intégration en or a été utilisée pour les mesures de  $R_h$ . Les signaux enregistrés sont issus d'un bolomètre au germanium refroidi à la température de l'hélium liquide. Un jeu 20 de réseaux utilisés comme monochromateurs a permis de réaliser les mesures pas à pas aux longueurs d'ondes de 2,5 - 5 - 5,8 et 10  $\mu\text{m}$
- la réflectivité bidirectionnelle ( $R_b$ ), a été enregistrée en continu pour un angle d'incidence fixé du rayonnement sur 25 l'échantillon (correspondant au maximum de signal réfléchi à  $0^\circ$ ) en fonction de l'angle de réflexion  $\theta$  dans le domaine

( $\theta = -10^\circ$ ,  $\theta = +70^\circ$ ) et pour les longueurs d'onde 2,5 - 5 - 5,8 et 10  $\mu\text{m}$ . Le dispositif utilisé est le même que le précédent, la sphère d'intégration étant retirée et l'échantillon placé sur un goniomètre possédant deux mouvements angulaires (angle d'incidence, angle de réflexion).  
5 L'intégration des courbes  $R_b = F(\theta)$  et une normation permettent d'obtenir la réflectivité bidirectionnelle intégrée  $R_{bi}$ .

Ces mesures permettent de confirmer la faible réflectivité diffuse des échantillons brillants et de faible porosité et de définir le coefficient d'absorption A:

- pour les échantillons polis et de faible porosité, pour lesquels la réflexion diffuse est négligeable,  $A = 1-R$ , avec  $R=R_s$  ou  $R_{bi}$  ;
- 15 - pour les échantillons rugueux, pour lesquels la réflexion spéculaire est nulle ou faible,  $A = 1-R_h$  ;
- pour les échantillons polis et de forte porosité, pour lesquels il existe un réflexion spéculaire et une réflexion diffuse,  $A=1-R_h$  puisque  $R_h$  intègre la réflexion spéculaire  
20 et la réflexion diffuse.

Les valeurs caractéristiques du coefficient d'absorption, exprimées en ( $\% \pm 2\%$ ) sont données pour quatre longueurs d'onde et divers échantillons dans le tableau 4 ci-dessous.

#### EXAMPLE 5 (COMPARATIF)

##### 25 Absorption du rayonnement infrarouge par un revêtement de l'art antérieur

Le feuillard Maxorb est une surface sélective en nickel ultra mince obtenue par électrodepositon à partir d'un bain de nickelage sur un tambour rotatif. Le feuillard est ensuite 30 passé dans une solution produisant une surface d'oxyde noire. Enfin le feuillard reçoit ou non un adhésif qui autorise par exemple son installation sur la surface exposée au rayonnement d'un récupérateur d'énergie. Un collecteur recouvert de Maxorb a des performances supérieures de 20 - 30 % à celles d'un 35 dispositif revêtu d'un peinture noire. Pour des températures d'utilisation pouvant aller jusqu'à 300 °C et pour des absor-

beurs très profilés, la surface de Maxorb peut être produite directement sur la surface de l'absorbeur.

Les données caractéristiques d'un feuillard de Maxorb telles que mesurées sont portées dans le tableau 4. Les 5 valeurs sont au plus égales à celles obtenues avec les revêtements polis de la présente invention (R2, R3 et R5) et nettement inférieures aux valeurs obtenues avec les revêtements rugueux (R1 et R4).

TABLEAU 4

Echantillon	Longueur d'onde	2,5 µm	5 µm	8 µm	10 µm
E1		38	38	38	38
E2		38	39	41	40
R1	rugueux	62	62	62	60
R2	poli	44	35	30	28
R3	poli	49	44	43	42
R4	rugueux	73	68	68	64
R5	poli	65	60	60	54
Maxorb		55	26	25	22

10

## EXEMPLE 6

**Plaques chauffantes comprenant un revêtement d'alliage quasi-cristallin**

Deux plaques chauffantes carrées de 25 cm de côté ayant une épaisseur de 1 cm constituées par un alliage d'aluminium 15 du type AU4G (2017A) ont été testées. L'une des plaques ne possède pas de revêtement, mais l'une de ses faces carrées a été sablée et possède une rugosité identique à celle de l'échantillon R1 de la présente invention. L'autre plaque possède une face recouverte du revêtement R3.

20 Chacune des plaques a été placée en regard d'une source de chauffage constituée par une lampe à halogène ayant une puissance de 1060 W et placée à 15 cm dans un plan vertical parallèle à celui de la plaque. La température de la face non exposée à la source lumineuse a été mesurée par un 25 thermocouple maintenu en contact avec cette surface. La figure

1 reproduit les variations de température  $\Delta T$  (exprimées en mV de signal de thermocouple) en fonction du temps  $t$  (en min) après l'allumage de la lampe, pour la plaque portant une couche d'alliage quasi-cristallin (courbe A) et pour la plaque 5 sans revêtement (courbe B). L'on constate ainsi une augmentation de l'ordre de 20 % de l'absorption du rayonnement infrarouge.

Cet exemple montre clairement la supériorité de l'absorption lumineuse obtenue grâce au revêtement de la présente 10 invention, et ceci en dépit d'une surface spécifique plus faible, puisque le revêtement R3 a été poli, contrairement à la plaque d'alliage d'aluminium dont la rugosité a été artificiellement augmentée. Le gain d'énergie peut être estimé à 20% dans le présent exemple.

## REVENDICATIONS

1. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge, caractérisé en ce qu'il comprend comme élément coupleur du rayonnement infrarouge un élément en alliage quasi-cristallin 5 constitué d'une ou plusieurs phases quasi-cristallines dont le volume représente au moins 40 % en volume de l'alliage quasi-cristallin, une phase quasi-cristalline étant soit une phase quasi-cristalline au sens strict qui présente des symétries de rotation normalement incompatibles avec la symétrie de translation, c'est-à-dire des symétries d'axe de rotation d'ordre 10 5, 8, 10 et 12, soit une phase approximante ou un composé approximant qui est un cristal vrai dont la structure cristallographique reste compatible avec la symétrie de translation, mais présente dans le cliché de diffraction d'électrons, des 15 figures de diffraction dont la symétrie est proche des axes de rotation 5, 8, 10 ou 12.

2. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage quasi-cristallin contient comme phase quasi-cristalline, une phase icosaédrique de groupe ponctuel  $m\bar{3}\bar{5}$  ou une phase décagonale du groupe ponctuel 10/mmm.

3. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage quasi-cristallin contient au moins 80 % en volume d'une phase quasi-cristalline ou d'un approximant.

4. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage quasi-cristallin présente l'une des compositions nominales suivantes, qui sont données en pourcentage atomique :

30  $-Al_aCu_bFe_cX_dY_eI_g$ , (I) dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Hf, Ta et les terres rares, I représente les impuretés d'élaboration inévitables,  $0 \leq g \leq 2$ ,  $14 \leq b \leq 30$ ,  $7 \leq c \leq 20$ , 35  $0 \leq d \leq 5$ ,  $21 \leq b+c+e \leq 45$ , et  $a+b+c+d+e+g=100$  ;

$-Al_aPd_bX_cY_dTe_I_g$  (II) dans laquelle X représente au moins un métalloïde choisi parmi B, C, Si, Ge, P, et S ; Y repré-

sente au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Zr, Hf, Mo, W, Nb, Ti, Rh, Ru, Re, Ta ; T est au moins une terre rare ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec  $a+b+c+d+e+f+g=100$  ;  $17 \leq b \leq 30$  ;  $0 \leq c \leq 8$  ;  $5 \leq d \leq 15$  ;  $0 \leq e \leq 4$  ;  $5 \leq g \leq 2$  ;

-  $Al_aCu_bCo_cX_dY_eT_fI_g$  (III) dans laquelle X représente au moins un métalloïde choisi parmi B, C, Si, Ge, P et S ; Y représente au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Zr, Hf, Mo, W, Nb, Ti, Rh, Ru, Re ; T est au moins une terre rare ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec  $a+b+c+d+e+f+g=100$  ;  $14 \leq b \leq 27$  ;  $8 \leq c \leq 24$  ;  $28 \leq b+c+e \leq 45$  ;  $0 \leq f \leq 4$  ;  $0 \leq d \leq$  ;  $0 \leq g \leq 2$  ;

-  $Al_aX_dY_eI_g$ , (IV) dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh et Pd, I représente les impuretés d'élaboration inévitables,  $0 \leq g \leq 2$ ,  $0 \leq d \leq 5$ ,  $18 \leq e \leq 29$ , et  $a+d+e+g=100$  ;

-  $Al_aCu_bCo_{b'}(B,C)_cM_dNe_f$  (V) dans laquelle M représente au moins un élément choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Ru, Os, Mo, Mg, Zn, Pd ; N représente au moins un élément choisi parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, les terres rares ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec  $a+b+b'+c+d+e+f=100$  ;  $a \geq 50$  ;  $0 \leq b \leq 14$  ;  $0 \leq b' \leq 22$  ;  $0 < b+b' \leq 30$  ;  $0 \leq c \leq 5$  ;  $8 \leq d \leq 30$  ;  $0 \leq e \leq 4$  ;  $f \leq 2$ .

25 5. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément coupleur du rayonnement infrarouge est sous forme d'une couche mince d'alliage quasi-cristallin déposée sur un substrat.

6. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon 30 la revendication 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche d'alliage quasi-cristallin est au plus égale à  $10 \mu m$ .

7. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche est comprise entre  $10 \mu m$  et  $50 \mu m$ .

35 8. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche d'alliage quasi-cristallin a une porosité de l'ordre de 5 à 10 %.

9. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche d'alliage quasi-cristallin est pratiquement exempte de porosité.

10. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon 5 la revendication 5, caractérisé en ce que la couche d'alliage quasi-cristallin est poreuse, le diamètre moyen des pores étant entre environ 1 et 30  $\mu\text{m}$ .

11. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon 10 la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage quasi-cristallin est sous forme d'un cristal monograine.

12. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il constitue un bolomètre, dans lequel la couche d'alliage quasi-cristallin joue à la fois le rôle d'absorbeur du rayonnement infrarouge et 15 d'élément sensible résistif.

13. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il constitue un capteur de température, dans lequel le substrat est constitué par un thermocouple, l'alliage quasi-cristallin enrobant le 20 thermocouple.

14. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 1, pour la conversion photothermique.

15. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il constitue un 25 capteur à fluide caloporteur pour chauffage solaire.

16. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il constitue un capteur pour réfrigération solaire.

17. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon 30 la revendication 14, caractérisé en ce qu'il constitue un capteur passif.

18. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il constitue une plaque chauffante.

35 19. Dispositif absorbant le rayonnement infrarouge selon la revendication 1 utilisé comme filtre du rayonnement infrarouge, caractérisé en ce qu'il est constitué par un substrat de quartz revêtu d'une couche d'un alliage quasi-cristallin

ayant une épaisseur inférieure ou égale à 0,3  $\mu\text{m}$ , et en ce que l'alliage quasi-cristallin comprend au moins 80 % en volume d'une phase quasi-cristalline ou d'un approximant.

1/1

